

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

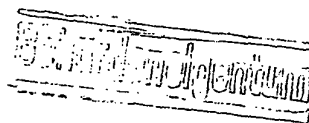
⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3641677 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 36 41 677.0  
㉑ Anmeldetag: 5. 12. 86  
㉒ Offenlegungstag: 9. 6. 88

⑤① Int. Cl. 4:

**C09D 17/00**

C 09 D 5/02  
C 09 D 11/02  
C 09 C 3/10  
C 09 B 67/20  
D 06 P 1/44  
D 06 P 1/613  
// C09D 11/02



DE 3641677 A1

⑦① Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:

Wienkenhöver, Martin, Dipl.-Chem. Dr., 5090  
Leverkusen, DE; Schutze, Hans, Dipl.-Chem. Dr.,  
5000 Köln, DE; Paulat, Volker, Dipl.-Chem. Dr., 4019  
Monheim, DE; Pusch, Norbert, Dipl.-Ing., 5090  
Leverkusen, DE; Schubert, Klaus, Dipl.-Ing., 5000  
Köln, DE; Wieser, Karl-Heinz, Dipl.-Chem. Dr.;  
Wigger, Herbert, Dipl.-Ing., 5090 Leverkusen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Wäßrige Pigmentpräparationen und ihre Verwendung

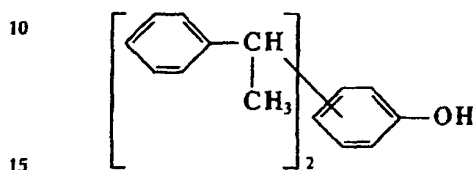
Wäßrige Pigmentpräparationen, enthaltend ein Pigment oder Ruß sowie ein wasserlösliches Oxalkylierungsprodukt, das durch Anlagerung von etwa 2 Mol Styrol an etwa 1 Mol Phenol und Umsetzung mit 10 bis 16 Mol Ethylenoxid erhalten worden ist und gegebenenfalls weitere nichtionogene und/oder anionische Tenside und gegebenenfalls für Pigmentpräparationen übliche Zusatzstoffe sowie die Verwendung dieser Pigmentpräparation bei der Herstellung von Dispersionsanstrichfarben, -lackfarben und -druckfarben.

DE 3641677 A1

## Patentansprüche

1. Wäßrige Pigmentpräparationen enthaltend ein Pigment oder Ruß sowie ein wasserlösliches Oxalkylierungsprodukt, das durch Anlagerung von etwa 2 Mol Styrol an etwa 1 Mol Phenol und Umsetzung mit 10 bis 16 Mol Ethylenoxid erhalten worden ist und gegebenenfalls weitere nichtionogene und/oder anionische Tenside und gegebenenfalls für Pigmentpräparationen übliche Zusatzstoffe.

2. Wäßrige Pigmentpräparation gemäß Anspruch 1 enthaltend ein Oxalkylierungsprodukt eines Anlagerungsproduktes der Formel



3. Wäßrige Pigmentpräparation gemäß den Ansprüchen 1 bis 2 enthaltend ein Oxalkylierungsprodukt, das durch Umsetzung des Anlagerungsproduktes mit 12 bis 14 Mol Ethylenoxid erhalten worden ist.

4. Wäßrige Pigmentpräparation gemäß den Ansprüchen 1 bis 2 enthaltend ein Oxalkylierungsprodukt, das durch Umsetzung des Anlagerungsproduktes mit 13 Mol Ethylenoxid erhalten worden ist.

5. Wäßrige Pigmentpräparation gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 enthaltend ein Azopigment, Phthalocyanin-pigment, polycyclisches Pigment, vorzugsweise der Anthrachinon-, Thioindigo-, Chinacridon-, Dioxazin-, Perylentetracarbonsäure-, Naphthalintetracarbonsäure- oder Pyrrolo-pyrrol-Reihe, Ruß, Kobaltoxidmischoxid-, Kupferoxidmischoxid-, Titandioxidmischoxid-, Eisenoxid-Pigment und/oder Titandioxid und/oder Bariumsulfat.

6. Wäßrige Pigmentpräparation gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 enthaltend ein Pigment aus der Reihe C.I. Pigment Red 112, C.I. Pigment Yellow 1, C.I. Pigment Yellow 14, C.I. Pigment Yellow 74, C.I. Pigment Blue 15 : 2, C.I. Pigment Blue 15 : 3, Titandioxid, Bariumsulfat.

7. Wäßrige Pigmentpräparation gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 enthaltend neben Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Präparation, 10 bis 80 Gew.-% Pigment oder Ruß, 2 bis 15 Gew.-% des Oxalkylierungsproduktes, 0 bis 5 Gew.-% weitere nichtionogene und/oder anionische Tenside sowie 0 bis 30 Gew.-% für Pigmentpräparationen übliche Zusatzstoffe.

8. Wäßrige Pigmentpräparationen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 enthaltend neben Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Präparation, 30 bis 60 Gew.-% Pigment oder Ruß, 3 bis 12 Gew.-% des wasserlöslichen Oxalkylierungsproduktes, 0 bis 3 Gew.-% weitere nichtionogene und/oder anionische Tenside und 5 bis 30 Gew.-% für Pigmentpräparationen übliche Zusatzstoffe.

9. Verwendung von Pigmentpräparationen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 bei der Herstellung von Dispersionsanstrichfarben, Dispersionslackfarben und Druckfarben.

10. Verwendung von Pigmentpräparationen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 bei der Herstellung von Dispersionsanstrichfarben, Dispersionslackfarben und Textildruckfarben auf wäßriger Basis.

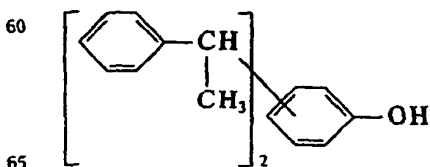
## Beschreibung

45 Die Erfindung betrifft wäßrige Pigmentpräparationen enthaltend ein Pigment oder Ruß sowie ein wasserlösliches Oxalkylierungsprodukt, das durch Anlagerung von etwa 2 Mol Styrol an etwa 1 Mol Phenol und Umsetzung mit 10 bis 16 Mol Ethylenoxid erhalten wird und gegebenenfalls weitere nichtionogene und/oder anionische Tenside und gegebenenfalls für Pigmentpräparationen übliche Zusatzstoffe.

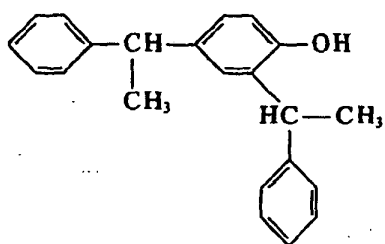
Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung derartiger Präparationen zum Pigmentieren von Dispersionsanstrichfarben, Dispersionslackfarben und Druckfarben, insbesondere Dispersionsanstrichfarben, Dispersionslackfarben und Textildruckfarben auf nicht wäßriger und vorzugsweise wäßriger Basis.

Die Herstellung des Anlagerungsproduktes aus Styrol und Phenol und die Ethoxylierung können in bekannter Weise erfolgen (siehe z. B. DE-AS 11 21 814). Zweckmäßig arbeitet man bei der Anlagerung in Gegenwart von Katalysatoren, wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure oder Zinkchlorid. Das Anlagerungsprodukt kann als einheitliche Substanz oder als Gemisch von Anlagerungsprodukten, wie sie je nach Herstellungsbedingungen anfallen können, oxalkyliert werden.

Bevorzugt sind Anlagerungsprodukte von Styrol am Phenol im Molverhältnis 2,1 — 1,9 : 1, besonders bevorzugt 2 : 1. Besonders bevorzugte Anlagerungsprodukte entsprechen der Formel

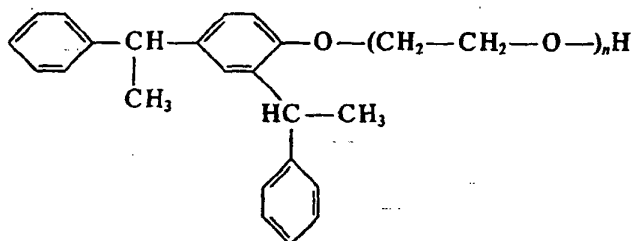
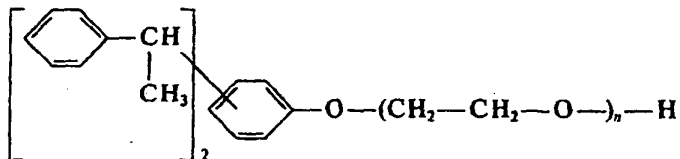


insbesondere



Die Ethoxylierung erfolgt vorzugsweise mit 12 bis 14 Mol oder 12,5 bis 13,5 Mol, besonders bevorzugt mit 13 Mol, Ethylenoxid.

Bevorzugte Oxalkylierungsprodukte lassen sich durch die folgenden Formeln wiedergeben



wobei  $n$  10–16, 12–14, 12,5–13,5 oder 13 bezeichnet.

Die vorzugsweise zur Viskositätssteigerung eingesetzten nichtionogenen Tenside sind z. B. Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid, an höhere Fettsäuren, Alkohole, Phenole, Säureamide, Mercaptane, Amine oder Alkylphenole sowie ein Oxalkylierungsprodukt, das durch Kondensation eines phenolischen OH-Gruppen aufweisenden Aromaten mit Formaldehyd und einem Amin, das eine gegenüber Formaldehyd reaktionsfähige NH-Gruppe enthält, erhältlich ist oder Derivate eines solchen Oxalkylierungsproduktes (siehe z. B. DE-OS 27 11 240).

Bei den eingesetzten anionischen Tensiden handelt es sich z. B. um Kondensationsprodukte aus Phenol und aromatischen Sulfonsäuren, z. B. Naphthalinsulfonsäure.

In die erfindungsgemäßen Präparationen können organische Pigmente, Ruß und/oder anorganische Pigmente eingesetzt werden.

Von den organischen Pigmenten werden vorzugsweise verwendet:

Azopigmente, z. B. C.I. Pigment Red 112, C.I. Pigment Yellow 1, C.I. Pigment Yellow 14, C.I. Pigment Yellow 74; Phthalocyaninpigmente, z. B. C.I. Pigment Blue 15 : 2 und 15 : 3; polycyclische Pigmente, vorzugsweise der Anthrachinon-, Thioindigo-, z. B. C.I. Pigment Red 88, Chinacridon-, Dioxazin-, Perylentetracarbonsäure-, Naphthalintetracarbonsäure- und Pyrrolo-pyrrol-Reihe. Als Ruß werden vorzugsweise die in Colour Index unter der Bezeichnung Pigment Black 7 zusammengefaßten Farbrüße eingesetzt. Von den anorganischen Pigmenten werden vorzugsweise verwendet:

Kobaltoxidmischoxid-, Kupferoxidmischoxid-, Titandioxidmischoxid-Pigmente sowie Eisenoxid- und Chromoxid-Pigmente und/oder Titandioxid und/oder Bariumsulfat.

Kobaltoxidmischoxid- und Kupferoxidmischoxid-Pigmente werden durch Reaktion von Kobaltoxid bzw. Kupferoxid und Metalloxiden, z. B. Aluminiumoxid oder Oxide der Übergangselemente, z. B. Titan, Chrom, Eisen, Nickel und Zink hergestellt.

Titandioxidmischoxid-Pigmente sind Pigmente, die durch Reaktion von Titandioxid mit farbgebenden Metalloxiden hergestellt worden sind. Besonders bevorzugt sind organische Pigmente und Ruß.

Als für Pigmentpräparationen übliche Zusatzstoffe werden z. B. Wasserrückhaltemittel und Konservierungsmittel eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen enthalten neben Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Präparation, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-% Pigment oder Ruß, 2 bis 15 Gew.-%, besonders 3 bis 12 Gew.-%, des wasserlöslichen Oxalkylierungsproduktes, 0 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 3 Gew.-%, weitere nichtionogene oder anionische Tenside sowie 0 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-% für Pigmentpräparationen übliche Zusatzstoffe.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentdispersionen erfolgt in üblicher Weise, z. B. in herkömmlichen Naßzerkleinerungsaggregaten, wie Rotor-Stator-Mühlen, Dissolvern, Korundscheibenmühlen, Knetern oder schnelllaufenden Rührwerkskugelmühlen.

Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen sind universell einsetzbar und eignen sich z. B. zur Herstellung

von Dispersionsanstrichfarben verschiedener chemischer Zusammensetzung, zur Herstellung von wasserlöslichen und wasserdispergierbaren Alkydharzen und Emulsionen, zur Herstellung von Tapetenanstrichfarben, zur Herstellung von Druckfarben, zur Pigmentierung von wäßrigen Dispersionsbindern, wie sie im restlichen Pigmentdruck eingesetzt werden und zur Pigmentierung von wäßrigen Glanzdispersionen und wäßrigen Lacken.

Gegenüber bekannten Pigmentdispersionen haben die erfindungsgemäßen Dispersionen den Vorteil, daß sie bei gleicher Pigmentkonzentration niedriger viskos, gießfähig und pumpbar sind und damit für die automatisierten Farbküchen geeignet sind.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen, welche das beschriebene wasserlösliche Oxalkylierungsprodukt enthalten, verglichen mit aus der DE-OS 27 32 732 bekannten Pigmentpräparationen erhebliche Vorteile, wie niedrigere Viskosität und höhere Farbstärkeentwicklung bei der Formierung in Rührwerkskugelmöhlen.

#### Beispiel 1

Eine Mischung aus 48,0 Gew.-% Pigment Rot 112 (C.I. 12370), 6,8 Gew.-% eines wasserlöslichen Oxalkylierungsproduktes, das durch Kondensation von 2 Mol Styrol und 1 Mol Phenol, umgesetzt mit 13 Mol Ethylenoxid, erhalten wird, 0,1 Gew.-% 1,3,5-Triethylolhexahydro-s-triazin als Konservierungsmittel, 15,0 Gew.-% Propandiol-1,2 und 30,1 Gew.-% Wasser wird durch Rühren homogenisiert und anschließend in einer kontinuierlich arbeitenden Rührwerkskugelmühle mit Glasperlen von 0,3 mm  $\varnothing$  solange gemahlen, bis die durchschnittliche Teilchengröße kleiner als 1  $\mu$ m ist. Es wird ein extrem farbstarker Pigmentteig mit hervorragendem Fließverhalten (Viskosität  $\eta = 300 \pm 50$  mPa  $\cdot$  s bei einem Schergefälle  $D = 70$  s $^{-1}$ ) erhalten, der sehr gute Verträglichkeiten in handelsüblichen Dispersionsanstrichfarben, Dispersionslackfarben und Textildruckfarben auf wäßriger Basis aufweist.

#### Beispiel 2

Eine Mischung aus 38,0 Gew.-% Pigment Rot 112 (C.I. 12370), 11,0 Gew.-% des im Beispiel 1 beschriebenen Oxalkylierungsproduktes, 0,1 Gew.-% 1,3,5-Triethylolhexahydro-s-triazin als Konservierungsmittel, 13,5 Gew.-% Monoethylenglykol, 13,5 Gew.-% Diethylenglykol und 23,9 Gew.-% Wasser wird durch Rühren homogenisiert und anschließend, wie im Beispiel 1 beschrieben, dispergiert. Es resultiert ein farbstarker, gut fließfähiger Pigmentteig, der insbesondere in nichtwäßrigen Dispersionslackfarben einsetzbar ist.

#### Beispiel 3

Eine Mischung aus 40,0 Gew.-% Pigment Gelb 14 (C.I. 21095), 10,0 Gew.-% des in Beispiel 1 beschriebenen Oxalkylierungsproduktes, 0,1 Gew.-% 1,3,5-Triethylolhexahydro-s-triazin als Konservierungsmittel, 15,0 Gew.-% Propandiol-1,2, 32,9 Gew.-% Wasser sowie zur Viskositätserhöhung 2,0 Gew.-% eines Ethoxylierungsproduktes aus 1 Mol Oleylalkohol und 50 Mol Ethylenoxid, wird homogenisiert und, wie im Beispiel 1 beschrieben, dispergiert. Es wird ein sehr farbstarker Pigmentteig mit einer Viskosität von  $400 \pm 50$  mPa  $\cdot$  s (Schergefälle  $D = 70$  s $^{-1}$ ) erhalten.

Die Paste wird bevorzugt zur Pigmentierung wäßriger Textildruckfarben verwendet. Wird auf das oben beschriebene Ethoxylierungsprodukt auf Basis Oleylalkohol und Ethylenoxid verzichtet und stattdessen ein entsprechend höherer Wasseranteil eingesetzt, so resultiert eine Paste mit einer Viskosität von etwa  $150 \pm 50$  mPa  $\cdot$  s, die zur Sedimentation neigt.

#### Beispiel 4

Eine Mischung aus 40,0 Gew.-% Pigment Gelb 1 (C.I. 11680), 9,0 Gew.-% des in Beispiel 1 beschriebenen Oxalkylierungsproduktes, 0,1 Gew.-% 1,3,5-Triethylolhexahydro-s-triazin als Konservierungsmittel, 15,0 Gew.-% Propandiol-1,2 und 35,9 Gew.-% Wasser wird homogenisiert und, wie im Beispiel 1 beschrieben, dispergiert. Es wird eine sehr farbstarke und gut fließfähige Paste ( $\eta = 400 \pm 50$  mPa  $\cdot$  s bei  $D = 70$  s $^{-1}$ ) erhalten, die vorzugsweise in wäßrigen Dispersionsanstrichfarben Anwendung findet.

#### Beispiel 5

Eine Mischung aus 40,0 Gew.-% Pigment Gelb 74 (C.I. 11741), 7,3 Gew.-% des in Beispiel 1 beschriebenen Oxalkylierungsproduktes, 0,1 Gew.-% 1,3,5-Triethylolhexahydro-s-triazin als Konservierungsmittel, 15,0 Gew.-% Propandiol-1,2 und 37,6 Gew.-% Wasser wird homogenisiert und, wie in Beispiel 1 beschrieben, dispergiert. Es resultiert ein extrem farbstarker und gut fließfähiger Pigmentteig ( $\eta = 350 \pm 50$  mPa  $\cdot$  s bei  $D = 70$  s $^{-1}$ ), der bevorzugt in wäßrigen Dispersionsanstrichfarben eingesetzt wird.

#### Beispiel 6

Eine Mischung aus 40,0 Gew.-% Pigment Blau 15 : 3 (C.I. 74160), 11,0 Gew.-% Pigment Weiß 6 (C.I. 77891), 5,0 Gew.-% mikronisiertem Bariumsulfat, 5,5 Gew.-% des im Beispiel 1 beschriebenen Oxalkylierungsproduktes, 0,1 Gew.-% 1,3,5-Triethylolhexahydro-s-triazin als Konservierungsmittel, 15,0 Gew.-% Propandiol-1,2 und 23,4 Gew.-% Wasser wird homogenisiert und, wie in Beispiel 1 beschrieben, dispergiert. Es wird eine sehr farbstarke

und gut fließfähige Paste ( $\eta = 550 \pm 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  bei  $D = 70 \text{ s}^{-1}$ ) erhalten, die sich zur Pigmentierung von Dispersionslackfarben auf wäßriger Basis besonders eignet.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65